

50

Int. Cl. 2:

F 25 J 1-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



21-2-140

DT 24 40 215 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 40 215

21

Aktenzeichen: P 24 40 215.1

22

Anmeldetag: 22. 8. 74

43

Offenlegungstag: 4. 3. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefsiedenden Gases

71

Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden

72

Erfinder:

Pocrnja, Anton, Dipl.-Ing., 8000 München

DT 24 40 215 A1

2440215

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

(H 823)

H 74/048

La/p

21.8.74

Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen  
eines tiefsiedenden Gases

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefsiedenden Gases durch Kühlung mit in mehreren Kältekreisläufen geführten Kältemitteln.

Es ist bereits ein Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen von Erdgas bekannt geworden, bei dem das Erdgas im Wärmeaustausch mit einem Propankreislauf gekühlt und im Wärmeaustausch mit einem Gemischkreislauf verflüssigt und unterkühlt wird. Innerhalb des Propankreislaufes wird Propan verdichtet, verflüssigt und in drei Stufen entspannt. Nach jeder Entspannungsstufe wird ein Teil des Propan gegen Erd-

609810/0132

gas und das Mehrkomponentengemisch des Gemischkreislaufes verdampft wodurch das Erdgas vorgekühlt und das Mehrkomponentengemisch, das im wesentlichen aus Stickstoff, Methan, Äthan und Propan besteht, partiell kondensiert wird. Das partiell kondensierte Mehrkomponentengemisch wird daraufhin einer Phasentrennung unterzogen. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird unterkühlt, entspannt und gegen sich verflüssigen des Erdgas, gegen die bei der Phasentrennung anfallende gasförmige Fraktion, die sich bei diesem Wärmeaustausch ebenfalls verflüssigt, und gegen sich selbst, wodurch die Unterkühlung erfolgt, verdampft. Die verflüssigte gasförmige Fraktion wird ebenfalls unterkühlt, entspannt und gegen Erdgas und sich selbst verdampft, wodurch das Erdgas und die verflüssigte gasförmige Fraktion unterkühlt werden. Nach der Verdampfung werden beide Fraktionen gemeinsam erneut dem Kreislaufkompressor des Gemischkreislaufes zugeführt. (DT-OS 1 960 301.).

Dieses bekannte Verfahren ist energetisch ungünstig, da insbesondere der Wärmeumsatz im Gemischkreislauf sehr groß ist. Die gesamte zur Unterkühlung bzw. zur Verflüssigung und Unterkühlung der bei der Phasentrennung anfallenden Fraktionen erforderliche Kälte muß zusätzlich zu der zum Verflüssigen und Unterkühlen des Erdgases erforderlichen Kälte durch den Kreislauf aufgebracht werden. Hinzu kommt, daß notwendigerweise die Verdampfung der beiden Fraktionen bei relativ niedrigem Druck stattfinden muß, mit der Folge, daß der Saugdruck des Kreislaufkompressors niedrig und

somit dessen effektive Verdichtungsarbeit hoch ist.

Außerdem hat es sich gezeigt, daß aufgrund der Tatsache, daß in den kältesten Wärmeaustauschern ein flüssiges Gemisch verdampft wird, der Druckabfall in diesen Wärmeaustauschern nachteilig hoch ist.

Auch der apparative Aufwand zur Durchführung des bekannten Verfahrens ist sehr hoch, da im Bereich der Vorkühlung zur Erreichung einer einigermaßen guten Annäherung der Anwärmkurve des Propans an die Abkühlkurve des Erdgases mindestens drei Entspannungsstufen mit entsprechend vielen Entspannungsventilen und Wärmeaustauschern erforderlich sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und doch energiegünstiges Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tiefesiedenden Gases zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Abkühlung und zumindest teilweise Verflüssigung des Gases im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Mehrkomponentengemisch und die vollständige Verflüssigung und Unterkühlung des Gases im Wärmeaustausch mit einem entspannten gasförmigen Kältemittel erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl aus apparativer als auch energetischer Sicht sehr vorteilhaft. Durch die Ver-

wendung eines Gemischkreislaufes zur Vorkühlung und zumindest teilweisen Verflüssigung des Gases kann an das zu verflüssigende Gas mittels eines einzigen Kreislaufes bei konstantem Druck über eine große Temperaturdifferenz hinweg Kälte abgegeben werden. Dies ist bei dem bekannten Verfahren nicht der Fall. Hier sind zur Überbrückung einer ähnlichen Temperaturdifferenz mehrere voneinander verschiedene Druckstufen und dem zufolge auch mehrere Entspannungsventile und Wärmeaustauscher erforderlich. Hinzu kommt, daß beim Gegenstand der Erfindung im Bereich der Abkühlung und Verflüssigung des tiefssiedenden Gases die Verdampfung des flüssigen Mehrkomponentengemisches nicht bei konstanten sondern bei gleitenden Temperaturen stattfindet. Entsprechend dem Siedediagramm des Mehrkomponentengemisches ist dabei jeder Verdampfungstemperatur eine bestimmte Gemischzusammensetzung zugeordnet. Durch entsprechende Wahl des Verdampfungszuges und der Zusammensetzung des Mehrkomponentengemisches läßt sich der Temperaturbereich der Verdampfung daher sehr gut der Abkühlkurve des tiefssiedenden Gases anpassen. Die Temperaturdifferenzen in den Wärmeaustauschen sind klein und die Energieverluste daher gering.

Die Tiefkühlung des Gases, also dessen vollständige Verflüssigung und Unterkühlung, erfolgt gemäß der Erfindung im Wärmeaustausch mit einem gasförmigen Kältemittel, welches nach einem weiteren Merkmal mit Vorteil zunächst im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt und darauf-

hin arbeitsleistend entspannt wird. Durch diese Maßnahme läßt sich auch im tiefsten Temperaturbereich eine sehr gute Anpassung der Anwärmkurve des Kältemittels an die Abkühlkurve des Gases zu erreichen, da beide Kurven in diesem Bereich relativ flach verlaufen und somit geringe Temperaturdifferenzen auch in dem kältesten Bereich gegeben sind. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß der Wärmeumsatz eines solchen Expanderkreislaufes relativ gering ist, da die gesamte durch die Entspannung erzeugte Kälte unmittelbar auf das zu behandelnde Gas übertragen werden kann. Es braucht nicht, wie es bei dem bekannten Verfahren der Fall ist, ein Teil der im Kreislauf erzeugten Kälte zur Verflüssigung und Unterkühlung des Kreislaufmediums selbst herangezogen werden. Darüberhinaus hat es sich gezeigt, daß im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren die Druckverluste in dem Wärmeaustauscher, in dem die Anwärmung des entspannten gasförmigen Kältemittels erfolgt, sehr gering sind. Außerdem kann die Entspannung des gasförmigen Kältemittels auf einen relativ hohen Enddruck erfolgen, was sich wiederum vorteilhaft auf die benötigte Verdichtungsarbeit des Kreislaufkompressors auswirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders vorteilhaft zur Verflüssigung von Erdgas in sogenannten "Base-Load-Anlagen."

In diesem Falle wird zweckmäßigerweise ein Mehrkomponentengemisch verwendet, das sich aus Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei, drei und vier und gegebenenfalls auch mehr Kohlenstoffatomen zusammensetzt, während als gasförmiges Kältemittel Stickstoff, also ein Gas, das tiefer als Erdgas siedet, in Frage kommt.

Weitere Erläuterungen zu der Erfindung sind den in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen zu entnehmen, wobei gleiche Vorrichtungsteile jeweils mit den gleichen Bezugsziffern dargestellt sind.

Es zeigen:

Figur 1 eine Ausführungsform der Erfindung zur Verflüssigung von Erdgas

Figur 2 eine weitere Ausführungsform

Figur 3 eine dritte Ausführungsform

Gemäß Figur 1, in der ein Ausführungsbeispiel der Erfindung zur Verflüssigung und Unterkühlung von Erdgas dargestellt ist, wird das zu behandelnde Erdgas unter einem Druck von etwa 50 ata über eine Leitung 1 der Anlage zugeführt. Nach seiner Abkühlung und vollständigen Verflüssigung in den Wärmeaustauschern 2 und 3 wird das Erdgas in einem Wärmeaustauscher

4 unterkühlt und über ein Ventil 5 in einen Speicherbehälter 6 entspannt. Das bei der Entspannung anfallende Flash-Gas wird in den Wärmeaustauschern 4, 3 und 2 gegen Erdgas angewärmt und über eine Leitung 7 als Brenngas aus der Anlage abgezogen.

Die für die Abkühlung und Verflüssigung des Erdgases erforderliche Kälte wird durch einen Gemischkreislauf und die zur Unterkühlung erforderliche Kälte durch einen Stickstoffexpanderkreislauf zur Verfügung gestellt.

Im Gemischkreislauf wird ein aus Methan, Äthan, Propan und Butan bestehendes Mehrkomponentengemisch im Kreislaufkompressor 8 komprimiert, im Wasserkühler 9 teilweise kondensiert und im Abscheider 10 einer Phasentrennung unterzogen. Die im Abscheider 10 anfallende flüssige Fraktion wird im Ventil 11 entspannt und im Wärmeaustauscher 2 gegen abgekühltes Erdgas, gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes und gegen die im Abscheider 10 anfallende gasförmige Fraktion, die sich bei diesem Wärmeaustauscher verflüssigt, verdampft. Die im Abscheider 10 anfallende gasförmige Fraktion wird nach Ihrer Verflüssigung im Wärmeaustauscher 2 im Wärmeaustauscher 3 gegen sich selbst unterkühlt, in einem Entspannungsventil 12 entspannt und im Wärmeaustauscher 3 gegen sich verflüssigendes Erdgas, gegen den Stickstoff des Expander-

kreislaufes und gegen sich selbst verdampft. Nach weiterer Anwärmung im Wärmeaustauscher 2 wird sie zusammen mit der flüssigen Fraktion aus dem Abscheider 10 erneut dem Kreislaufkompressor 8 zugeführt.

Innerhalb des Stickstoffexpanderkreislaufes wird der im Bremsgebläse 13 auf den erforderlichen Enddruck verdichtete und im Wasserkühler 14 gekühlte Stickstoff zunächst in den Wärmeaustauscher 2 und 3 gegen das Mehrkomponentengemisch und dann in einem weiteren Wärmeaustauscher 15 gegen sich selbst gekühlt. Daraufhin wird der Stickstoff in einer Turbine 16 arbeitsleistend entspannt und im Wärmeaustauscher 4 gegen Erdgas, das sich bei diesem Wärmeaustausch unterkühlt, angewärmt. Die durch die arbeitsleistende Entspannung in der Turbine 16 freigesetzte Energie wird unmittelbar auf das mit der Turbine 16 gekoppelte Bremsgebläse 13 übertragen. Im Wärmeaustauscher 15 wird der arbeitsleistend entspannte Stickstoff im Wärmeaustausch mit verdichtetem Stickstoff weiter angewärmt und der ersten Stufe 17 eines zweistufigen Kreislaufkompressors 18 zugeführt und auf einen mittleren Druck verdichtet. Daraufhin wird der Stickstoff zunächst im Wasserkühler 19 und daraufhin im Wärmeaustauscher 2 gegen das Mehrkomponentengemisch erneut gekühlt. Anschließend erfolgt die weitere Verdichtung des Stickstoffs in der zweiten Kompressionsstufe 20 des Kreislaufkompressors 18. Nach erneuter Kühlung im Wasserkühler 21 wird der Stickstoff nunmehr der Endverdichtung im Bremsgebläse 13 zugeleitet. Die Zwischenkühlung des Stickstoffs nach seiner Verdichtung in der ersten

609810 / 0132

Verdichtungsstufe 17 im Wärmeaustauscher 2 erweist sich als sehr vorteilhaft, da aufgrund des durch die Kühlung verringerten Volumenstromes sich der Energiebedarf der zweiten Verdichtungsstufe 20 erheblich verringert und dieser auch kleiner ausgelegt werden kann.

Es hat sich energetisch als besonders günstig erwiesen, daß Erdgas im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch in den Wärmeaustauschern 2 und 3 bereits vollständig zu verflüssigen und den Stickstoffexpanderkreislauf ausschließlich zur Unterkühlung des Erdgases heranzuziehen.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Figur 2 dargestellt. Ebenso wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 erfolgt die Abkühlung und Verflüssigung des Erdgases in den Wärmeaustauschern 2 und 3 im Wärmeaustausch mit einem Gemischkreislauf und die Unterkühlung im Wärmeaustauscher 4 im Wärmeaustausch mit einem Stickstoffexpanderkreislauf, wobei nunmehr das Erdgas im Wärmeaustauscher 4 jedoch so stark unterkühlt wird, daß bei der anschließenden Entspannung im Ventil 5 kein Flash-Gas mehr anfällt. Im Unterschied zu Figur 1 erfolgt darüberhinaus in diesem Ausführungsbeispiel die Verdichtung des Stickstoffs im Kreislaufkompressor 18 einstufig.

Ein wesentlicher Unterschied beider Ausführungsformen liegt jedoch in der Konzeption des Gemischkreislaufes.

Gemäß Figur 2 erfolgt die Verdichtung des Mehrkomponentengemisches zweistufig in den Kompressionsstufen 22 und 23. Nach der ersten Verdichtungsstufe 23 wird das Mehrkomponentengemisch unter mittlerem Druck im Wasserkühler 24 partiell kondensiert und im Abscheider 25 einer Phasentrennung unterzogen. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird im Wärmeaustauscher 2 gegen sich selbst unterkühlt, im Ventil 26 entspannt und daraufhin im Wärmeaustauscher 2 gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes, gegen Erdgas, gegen die gasförmige Fraktion aus dem Abscheider 25 und gegen sich selbst verdampft und angewärmt. Die im Abscheider 25 anfallende gasförmige Fraktion wird in der zweiten Kompressionsstufe 23 auf den Enddruck des Kreislaufes verdichtet, im Wasserkühler 27 gekühlt und im Wärmeaustauscher 2 verflüssigt. Daraufhin wird diese Fraktion im Wärmeaustauscher 3 unterkühlt, im Ventil 28 entspannt und im Wärmeaustauscher 3 gegen den Stickstoffexpanderkreislauf, gegen sich verflüssigendes Erdgas und gegen sich selbst verdampft. Beide Fraktionen werden gemeinsam nunmehr erneut der ersten Kompressionsstufe 22 des Kreislaufkompressors zugeführt. Durch die beschriebene Konzeption ergeben sich folgende Vorteile: Durch die partielle Kondensation und Phasentrennung des Mehrkomponentengemisches bereits nach der ersten Kompressionsstufe, also bei Zwischendruck, kann das Mehrkomponentengemisch im verstärktem Maße mit höhersiedenden Kohlenwasserstoffen,

wie z.B. Propan, Butan und gegebenenfalls noch höhersiedenden, angereichert werden, was sich wegen der relativ großen Verdampfungswärmen dieser höhersiedenden Kohlenwasserstoffe vorteilhaft auf die Kälteleistung des Kreislaufes auswirkt. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Erhöhung der Konzentration des Mehrkomponentengemisches an höheren Kohlenwasserstoffen bei einem Gemischkreislauf gemäß Figur 1 nicht ohne weiteres möglich ist. Hier würden bei einer Konzentrationserhöhung höhere Kohlenwasserstoffe in den tiefsten Temperaturbereich des Kreislaufes mitgeschleppt, wodurch die Verdampfungstemperatur in diesem Bereich in unerwünschter Weise erhöht würde und gegebenenfalls durch Festauscheidungen Verstopfungen in den entsprechenden Wärmeaustauscherquerschnitten auftreten könnten. Durch die partielle Kondensation und Abtrennung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe bereits nach der Zwischenverdichtung hingegen wird der Partialdruck dieser Kohlenwasserstoffe in dem in die tieferen Temperaturbereiche gelangenden Mehrkomponentengemisch so gering gehalten, daß dort keine unerwünschte Erhöhung der Verdampfungstemperatur auftritt.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Figur 3 dargestellt.

Gemäß dieser Figur erfolgt die Abkühlung und Verflüssigung des über Leitung 1 einziehenden Erdgases in den Wärmeaus-

tauschern 2, 3 und 29 gegen verdampfendes Mehrkomponentengemisch und die Unterkühlung im Wärmeaustauscher 4 gegen arbeitsleistend entspannten Stickstoff. Der Stickstoffexpanderkreislauf ähnelt sehr stark dem in Figur 2 dargestellten. Allerdings erfolgt hier die tiefste Abkühlung des Stickstoffs vor seiner Entspannung in der Turbine 16 im Wärmeaustausch mit Mehrkomponentengemisch, welches im Wärmeaustauscher 29 verdampft.

Der Gemischkreislauf gemäß der Figur 3 unterscheidet sich von dem in Figur 2 beschriebenen im wesentlichen dadurch, daß die bei der Zwischenkondensation des Mehrkomponentengemisches im Abscheider 25 anfallende gasförmige Fraktion nicht direkt in der Zweiten Kompressionsstufe 23 zugeführt, sondern im Wärmeaustauscher 2 nochmals partiell kondensiert und im Abscheider 30 einer weiteren Phasentrennung unterzogen wird. Die hierbei anfallende flüssige Fraktion wird im Wärmeaustauscher 3 unterkühlt und im Ventil 31 entspannt, während die im Abscheider 30 anfallende gasförmige Fraktion nunmehr in der zweiten Kompressionsstufe 23 auf den Kreislaufdruck verdichtet wird. Diese Fraktion wird in den Wärmeaustauschern 2, 3 und 29 verflüssigt und unterkühlt, im Ventil 32 entspannt und im Wärmeaustauscher 29 gegen den Stickstoff des Expanderkreislaufes gegen Erdgas und gegen sich selbst verdampft.

H 823Patentansprüche

1. Verfahren zum Verflüssigen und Unterkühlen eines tief-siedenden Gases durch Kühlung mit in mehreren Kältekreisläufen geführten Kältemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung und zumindest teilweise Verflüssigung des Gases im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Mehrkomponentengemisch und die vollständige Verflüssigung und Unterkühlung des Gases im Wärmeaustausch mit einem entspannten gasförmigen Kältemittel erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Kältemittel nach seiner Verdichtung im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt und daraufhin arbeitsleistend entspannt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung des gasförmigen Kältemittels mehrstufig erfolgt und daß zumindest nach einer Verdichtungsstufe das gasförmige Kältemittel im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch gekühlt wird.

609810/0132

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Kältemittel ein Gas verwendet wird, dessen Siedepunkt tiefer liegt, als der Siedepunkt des zu verflüssigenden Gases.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verflüssigende tiefsiedende Gas Erdgas und das gasförmige Kältemittel Stickstoff ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verflüssigende tiefsiedende Gas im Wärmeaustausch mit dem Mehrkomponentengemisch vollständig verflüssigt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrkomponentengemisch nach seiner mindestens einstufigen Verdichtung in mindestens einer Kondensationsstufe partiell kondensiert wird und daß die in jeder Kondensationsstufe anfallende gasförmige Fraktion abgetrennt und im Wärmeaustausch mit der entspannten flüssigen Fraktion verflüssigt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in jeder Kondensationsstufe anfallenden Fraktionen vor ihrer Entspannung unterkühlt werden.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung des Mehrkomponentengemisches zweistufig erfolgt, daß das nach der ersten Verdichtungsstufe anfallende Mehrkomponentengemisch partiell kondensiert und einer Phasentrennung unterzogen wird und daß die bei der Phasentrennung anfallende flüssige Fraktion unterkühlt und entspannt wird, während die bei der Phasentrennung anfallende gasförmige Fraktion unmittelbar der zweiten Verdichtungsstufe zugeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der partiellen Kondensation anfallende gasförmige Fraktion im Wärmeaustausch mit der entspannten flüssigen Fraktion partiell kondensiert wird und daß die hierbei anfallende flüssige Fraktion unterkühlt und entspannt wird, während die hierbei anfallende gasförmige Fraktion unmittelbar der zweiten Verdichtungsstufe zugeführt wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrkomponentengemisch aus Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei, drei, vier und gegebenenfalls auch fünf und mehr Kohlenstoffatomen besteht.

-17-

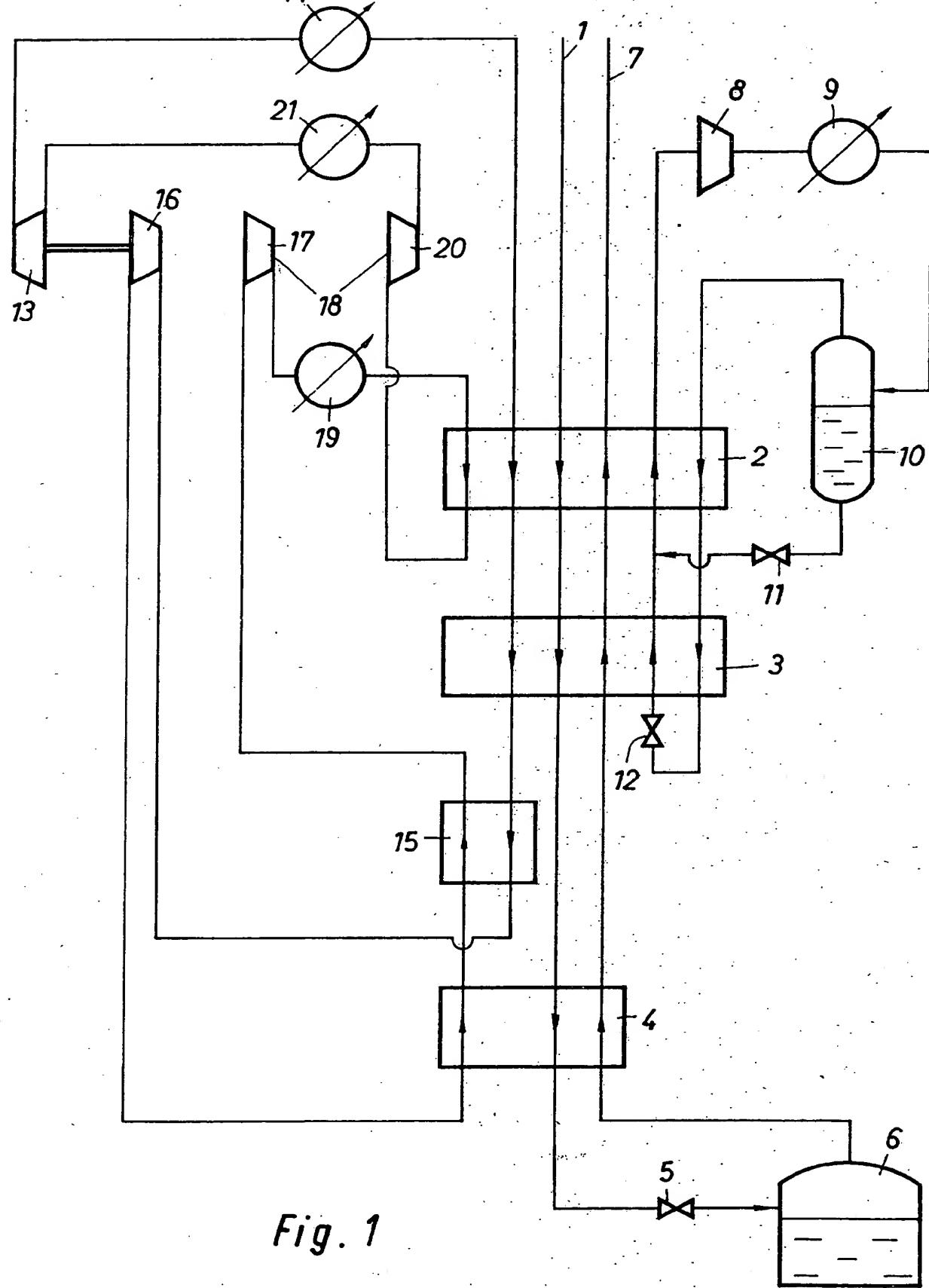


Fig. 1

609810/0132

-18-

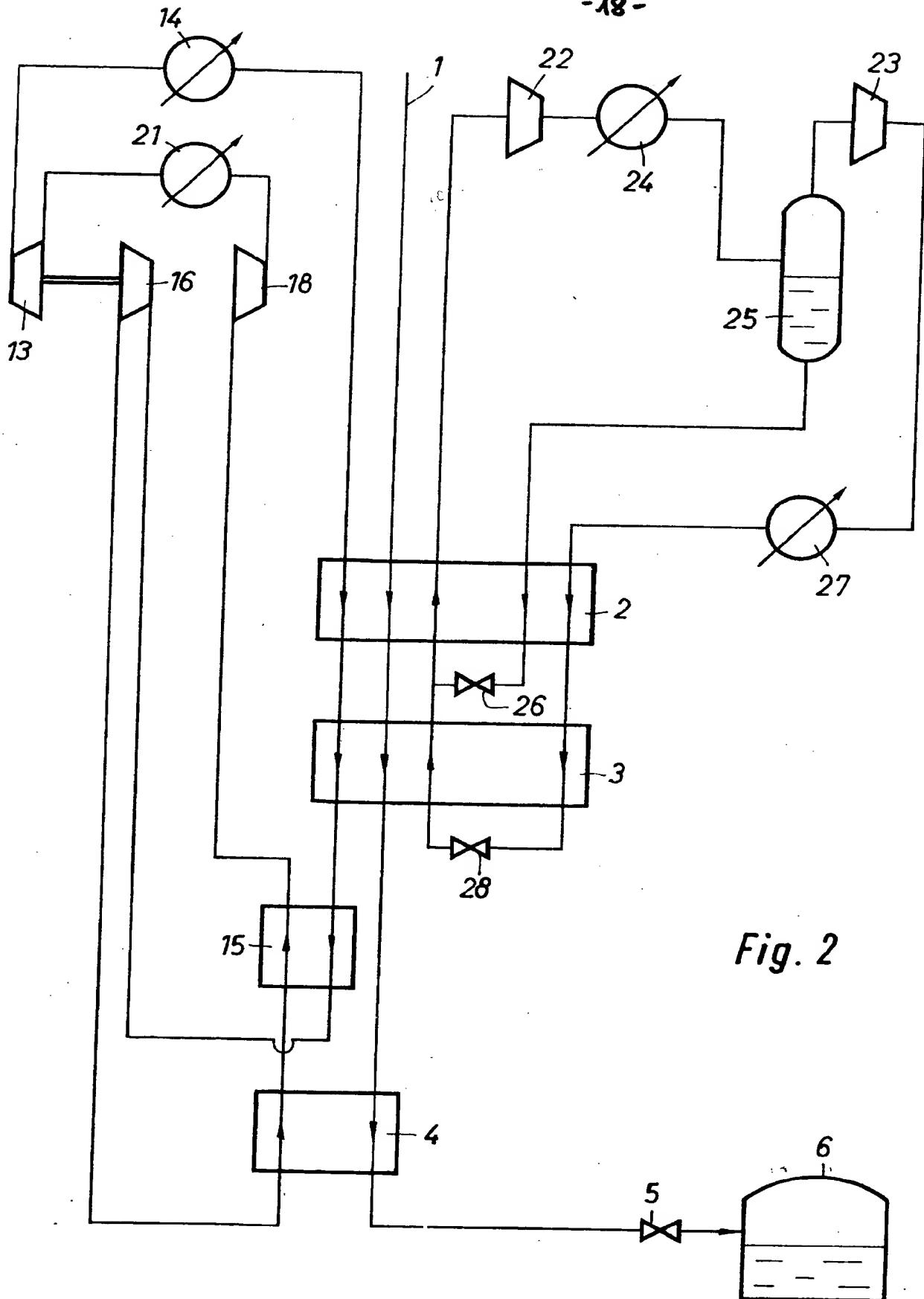


Fig. 2

609810/0132

2440215X

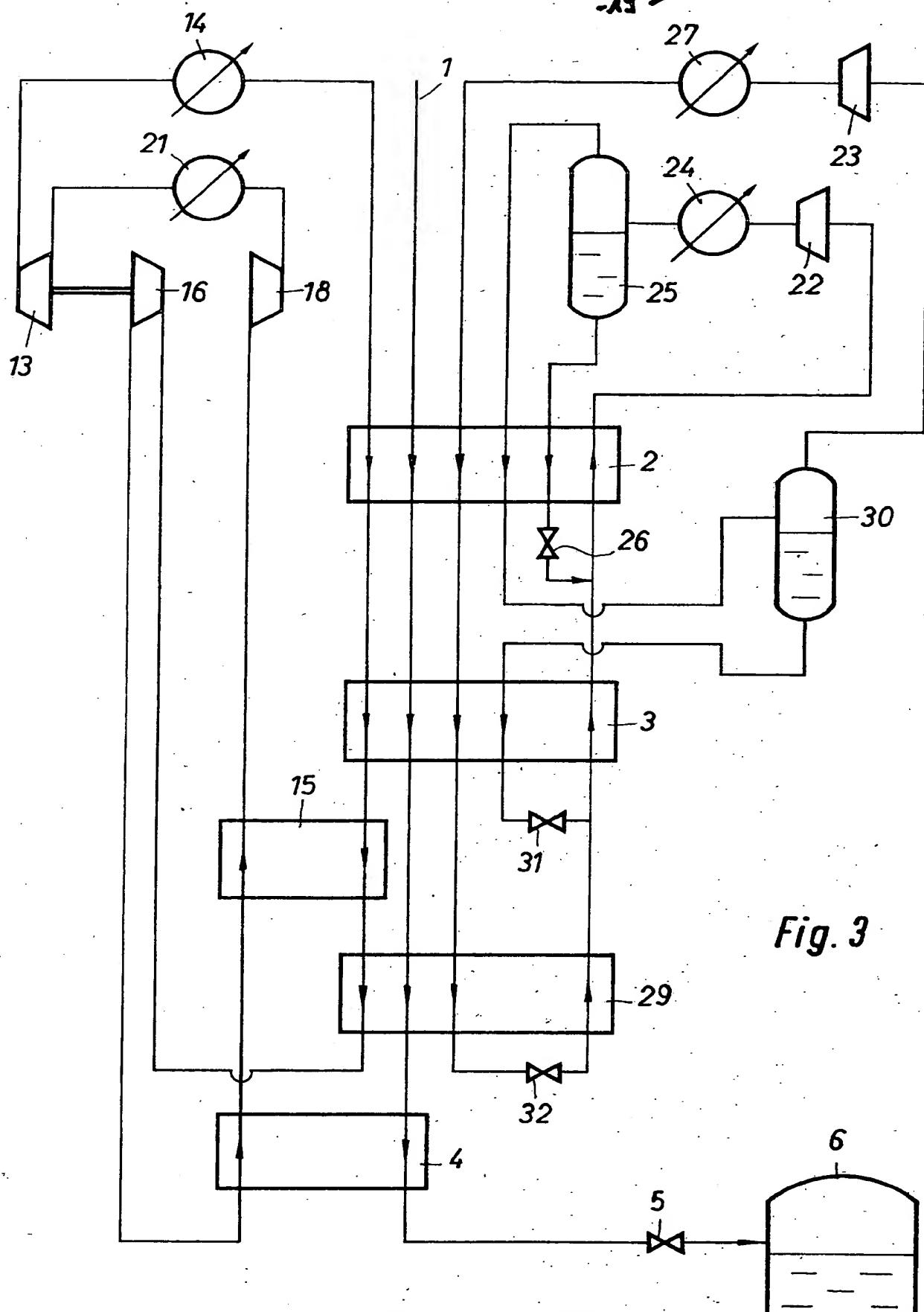


Fig. 3

609810/0132

F25J

1-00

AT:22.08.1974 OT:04.03.1976

16  
Leerseite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RPR-9476

21-2-140

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: F 25 j 1-00

**Offenlegungsschrift 24 40 215**

(21) File number: P 24 40 215.1  
(22) Application date: 8/22/74  
(43) Date of opening for public inspection: 3/4/76

(30) Convention priority:

(32) (33) (31) --

---

(54) Title: **Process for liquefaction and undercooling of a low-boiling gas**

(71) Applicant: Linde AG, 6200 Wiesbaden

(72) Inventor: Porcrnja, Anton, Certified Engineer, 8000 Munich, Germany

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(H 823)

H 74/048

La/p

8/21/74

### **Process for liquefaction and undercooling of a low-boiling gas**

The invention pertains to a process for liquefaction and undercooling of a low-boiling gas with coolants carried in several cooling loops.

A process has already become known for liquefaction and undercooling of natural gas, in which the natural gas is cooled in heat exchange with a propane loop and liquefied and undercooled in heat exchange with a mixed loop. Within the propane loop, propane is compressed, liquefied, and expanded in three steps. After each expansion step part of the propane is evaporated against natural gas and the multicomponent mixture of the mixed loop, which consists essentially of nitrogen, methane, ethane, and propane, is partially condensed. Then the partially condensed multicomponent mixture is subjected to phase separation. The liquid fraction obtained in this process is undercooled, expanded, and evaporated against the liquefying natural gas, against the gaseous fraction obtained during phase separation, which likewise liquefies during this heat exchange, and against itself, as a result of which undercooling takes place. The liquefied gaseous fraction is likewise undercooled, expanded, and evaporated against natural gas and itself, as a result of which the natural gas and the liquefied gaseous fraction are undercooled. After evaporation, the two fractions are again jointly conveyed to the loop compressor of the mixed loop. (DT-OS 1,960,301.)

This known process is unfavorable from the energy point of view, since in particular the heat conversion in the mixed loop is very large. The total amount of cold required for undercooling or for liquefaction and undercooling of the fractions obtained during the phase separation, in addition to the cold required for liquefying and undercooling the natural gas, must be supplied through the system.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Furthermore, the evaporation of the two fractions must take place at relatively low pressures, resulting in the fact that the suction pressure of the loop compressor is low and thus its effective compression work is high. Furthermore, it has been found that because a liquid mixture is evaporated in the coldest heat exchangers, the pressure drop in these heat exchangers is disadvantageously high.

The apparatus cost for performing the known process is also very high, since in the precooling range at least three expansion steps with a corresponding number of expansion valves and heat exchangers are required to achieve a somewhat good approximation of the heating curve of the propane to the cooling curve of the natural gas.

The invention is based on the goal of developing a simple and energy-advantageous process for liquefying and undercooling a low-boiling gas.

This goal is accomplished through the fact that the cooling and at least partial liquefaction of the gas take place in heat exchange with a liquid multicomponent mixture, and the complete liquefaction and undercooling of the gas take place in heat exchange with an expanded gaseous coolant.

The process in accordance with the invention is highly advantageous from both the apparatus and the energy viewpoint. As a result of the use of a mixed cooling loop for precooling and at least partial liquefaction of the gas, with the aid of a single loop at constant pressure, cold can be released over a broad temperature difference. This is not the case in the known processes. Here, for covering a similar temperature difference, several different pressure steps and correspondingly also several expansion valves and heat exchangers are required. Furthermore, in the case of the object of the invention, in the range of cooling and liquefaction of the low-boiling gas the evaporation of the liquid multicomponent mixture takes place not at constant but at sliding temperatures. Corresponding to the boiling diagram of the multicomponent mixture in this process, a certain mixture composition is assigned to each evaporation temperature. By appropriately selecting the course of evaporation and the composition of the multicomponent mixture, the temperature range of the evaporation can therefore be adapted very well to the cooling curve of the low-boiling gas. The temperature differences in the heat exchangers are small, and therefore the energy losses are slight.

The deep cooling of the gas, thus its complete liquefaction and undercooling, takes place according to the invention in heat exchange with a gaseous coolant which, according to a further feature, is advantageously cooled in heat exchange with the multicomponent mixture, and then expanded with

THIS PAGE BLANK (USPTO)

performance of work. Through this measure, even in the lowest temperature range a very good adaptation of the heating curve of the coolant to the cooling curve of the gas can be achieved, since both curves follow a relatively shallow path in this range and thus low temperature differences exist even in the coldest range. An additional advantage lies in the fact that the heat turnover of such an expander loop is relatively low, since the total amount of cold generated by the expansion can be transferred directly to the gas to be treated. It is not necessary, as in the known case, to use part of the cold generated in the loop for liquefying and undercooling the circulating medium itself. Furthermore, it has been found that in contrast to the known process, the pressure losses in the heat exchangers in which the initial heating of the expanded gaseous coolant takes place are very low. Furthermore, the expansion of the gaseous coolant can take place to a relatively high final pressure, which once again has an advantageous effect on the required compression work of the circulating compressor.

The process in accordance with the invention is especially suitable for the liquefaction of natural gas in so-called "base-load units."

In this case advantageously a multicomponent mixture is used, which is made up of hydrocarbons with one, two, three, or four, and possibly even more carbon atoms, whereas as the gaseous coolant nitrogen, thus a gas that boils at a lower point than natural gas, comes under consideration.

Additional explanations for the invention can be taken from the exemplified embodiments shown schematically in the figures, wherein the same device parts are respectively represented with the same reference numbers.

The figures show the following:

Figure 1, an embodiment of the invention for the liquefaction of natural gas

Figure 2, an additional embodiment

Figure 3, a third embodiment.

According to Figure 1, in which an exemplified embodiment of the invention for liquefaction and undercooling of natural gas is shown, the natural gas to be treated is introduced to the unit under a pressure of about 50 ata over a pipeline 1. After it has been cooled and completely liquefied in the heat exchangers 2 and 3, the natural gas is undercooled in a heat exchanger 4 and expanded over a valve 5 into a storage container 6. The flash gas obtained during the expansion is heated in the heat exchangers 4, 3, and 2 against natural gas and withdrawn as fuel gas from the unit over a pipeline 7.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The cold required for the cooling and liquefaction of the natural gas is supplied by a mixed loop, and the cold required for undercooling by a nitrogen expander loop.

In the mixed loop a multicomponent mixture consisting of methane, ethane, propane, and butane is compressed in the circulating compressor 8, partially condensed in the water cooler 9, and subjected to phase separation in the separator 10. The liquid fraction obtained in the separator 10 is expanded in valve 11 and evaporated in heat exchanger 2 against cooled natural gas, against the nitrogen of the expander loop and against the gaseous fraction obtained in the separator 10, which liquefies in this heat exchanger. The gaseous fraction obtained in the separator 10, after its liquefaction in the heat exchanger 2, is undercooled against itself in the heat exchanger 3, expanded in an expansion valve 12, and evaporated in the heat exchanger 3 against liquefying natural gas, against the nitrogen of the expander loop, and against itself. After further heating in the heat exchanger 2 it is conveyed back to the circulating compressor 8 together with the liquid fraction from the separator 10.

Within the nitrogen expander loop, the nitrogen compressed to the required final pressure in the brake blower 13 and cooled in the water cooler 14, is first cooled in the heat exchangers 2 and 3 against the multicomponent mixture, and then in an additional heat exchanger 15, against itself. Then the nitrogen is expanded in a work-performing manner in a turbine 16 and heated in the heat exchanger 4 against natural gas, which undercools during this heat exchange. The energy liberated by the work-performing expansion in the turbine 16 is transferred directly to the brake blower 13 coupled with the turbine 16. In the heat exchanger 15, the work-performing, expanded nitrogen is further heated in heat exchange with compressed nitrogen and conveyed to the first step 17 of a two-step circulation compressor 18 and then compressed to a moderate pressure. Then the nitrogen is again cooled, first in the water cooler 19 and then in the heat exchanger 2 against the multicomponent mixture. Then further compression of the nitrogen takes place in the second compression step of the circulating compressor 18. After another cooling in the water cooler 21, the nitrogen is now conveyed for final compression in the brake blower 13. The intermediate cooling of the nitrogen in the heat exchanger 2 after its compression in the first compression step 17 proves highly advantageous, since because of the volume flux reduced by the cooling, the energy demand of the second compression step 20 can be considerably reduced and this [compression step 20] can also be designed to be smaller.

It has proven particularly favorable from the energy viewpoint to already completely liquefy the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

natural gas in heat exchange with the multicomponent mixture in the heat exchangers 2 and 3 and to use the nitrogen expansion loop exclusively for undercooling the natural gas.

An additional exemplified embodiment of the invention is shown in Figure 2. As in the exemplified embodiment according to Figure 1, the cooling and liquefaction of the natural gas takes place in the heat exchangers 2 and 3 in heat exchange with a mixed loop and the undercooling in the heat exchanger 4 in heat exchange with a nitrogen expansion loop, wherein now, however, the natural gas is so strongly undercooled in the heat exchanger 4 that no further flash gas is obtained during the subsequent expansion in valve 5. In contrast to Figure 1 furthermore, in this exemplified embodiment the compression of the nitrogen takes place in the loop compressor 18 in a single step.

However, one important difference between the two embodiments lies in the concept of the mixed loop.

According to Figure 2, the compression of the multicomponent mixture takes place in two steps in the compression steps 22 and 23. After the first compression step 23, the multicomponent mixture is partially condensed under moderate pressure in the water cooler 24 and subjected to a phase separation in the separator 25. The liquid fraction obtained in this process is undercooled in the heat exchanger 2 against itself, expanded in the valve 26, and then evaporated and initially heated in the heat exchanger 2 against the nitrogen of the expansion loop, against natural gas, against the gaseous fraction from the separator 25, and against itself. The gaseous fraction obtained in the separator 25 is compressed in the second compression step 23 to the final pressure of the loop, cooled in the water cooler 27, and liquefied in the heat exchanger 2. Then this fraction is undercooled in the heat exchanger 3, expanded in the valve 28, and evaporated in the heat exchanger 23 against the nitrogen expander loop, against liquefying natural gas, and against itself. The two fractions together are now again conveyed to the first compression step 22 of the circulation compressor. The concept described gives the following advantages: through the partial condensation and phase separation of the multicomponent mixture even after the first compression step, thus at intermediate pressure, the multicomponent mixture can be enriched to an increased extent with higher boiling hydrocarbons such as propane, butane, and possibly even higher boiling components, which has an advantageous effect on the cooling performance of the loop because of the relatively high heats of evaporation of these higher boiling hydrocarbons. It has been found that such an increase in the concentration of higher hydrocarbons in the multicomponent mixture is not possible without further effort

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in a mixed loop according to Figure 1. Here, in the case of a concentration increase, higher hydrocarbons are carried along into the lowest temperature range of the loop as a result of which the evaporation temperature in this range was undesirably increased, and solids deposited may cause fogging in the corresponding heat exchanger cross-sections. As a result of the partial condensation and separation of the higher boiling hydrocarbons even after the intermediate compression, on the other hand, the partial pressure of these hydrocarbons in the multicomponent mixture entering the lower temperature ranges is kept low enough so that no undesirable increase in the evaporation temperature takes place there.

An additional exemplified embodiment of the invention is shown in Figure 3.

According to this figure, the cooling and liquefaction of the natural gas drawn in over pipeline 1 takes place in the heat exchangers 2, 3, and 29 against evaporating multicomponent mixture, and the undercooling in the heat exchanger 4 takes place against work-performing, expanded nitrogen. The nitrogen expansion loop very closely resembles that shown in Figure 2. However, here the lowest cooling of the nitrogen takes place before its expansion in the turbine 16 in heat exchange with the multicomponent mixture, which evaporates in the heat exchanger 29.

The mixed loop according to Figure 3 differs from that described in Figure 2 essentially in that the gaseous fraction obtained in the separator 25 during the intermediate condensation of the multicomponent mixture is not directly led into the second compression step 23, but is again partially condensed in the heat exchanger 2 and subjected in separator 30 to an additional phase separation. The liquid fraction obtained in this process is undercooled in the heat exchanger 3 and expanded in the valve 31, while the gaseous fraction obtained in the separator 30 is now compressed to the circulation pressure in the second compression step 23. This fraction is liquefied and undercooled in the heat exchangers 2, 3, and 29, expanded in valve 32, and evaporated in the heat exchanger 29 against the nitrogen of the expander loop, against natural gas, and against itself.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

### Claims

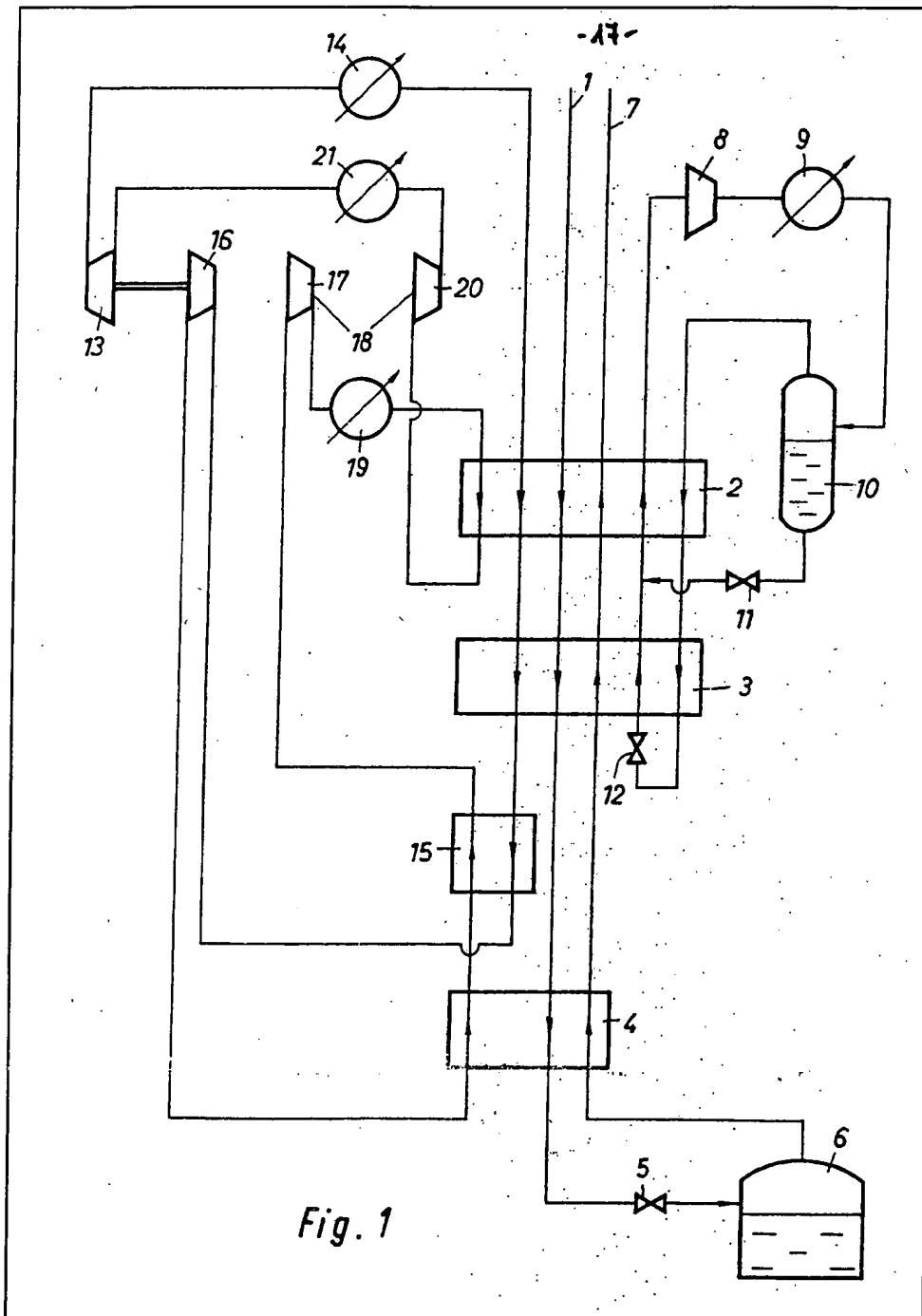
1. Process for liquefaction and undercooling of a low-boiling gas by cooling with coolants conveyed in several cooling loops, characterized in that the cooling and at least partial liquefaction of the gas takes place in heat exchange with a liquid multicomponent mixture, and the complete liquefaction and undercooling of the gas takes place in heat exchange with an expanded gaseous coolant.
2. Process in accordance with Claim 1, characterized in that the gaseous coolant, after it is compressed, is cooled in heat exchange with the multicomponent mixture and then expanded in a work-performing manner.
3. Process in accordance with Claims 1 and 2, characterized in that the compression of the gaseous coolant takes place in several steps and that at least after a compression step the gaseous coolant is cooled in heat exchange with the multicomponent mixture.
4. Process in accordance with Claims 1 to 3, characterized in that as the gaseous coolant a gas is used, the boiling point of which is lower than the boiling point of the gas to be liquefied.
5. Process in accordance with Claims 1 to 4, characterized in that the low-boiling gas to be liquefied is natural gas and the gaseous coolant is nitrogen.
6. Process in accordance with Claims 1 to 5, characterized in that the low-boiling gas to be liquefied is completely liquefied in heat exchange with the multicomponent mixture.
7. Process in accordance with Claims 1 to 6, characterized in that the multicomponent mixture, after its at least one-step compression, is partially condensed in at least one condensation step, and that the gaseous fraction obtained in each condensation step is separated and liquefied in heat exchange with the expanded liquid fraction.
8. Process in accordance with Claims 1 to 7, characterized in that the fractions obtained in each condensation step are undercooled before they are expanded.
9. Process in accordance with Claims 1 through 8, characterized in that the compression of the multicomponent mixture takes place in two steps, that the multicomponent mixture obtained after the first compression step is partially condensed and subjected to phase separation, and that the liquid fraction obtained during phase separation is undercooled and expanded, while the gaseous fraction obtained during phase separation is conveyed directly to the second compression step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

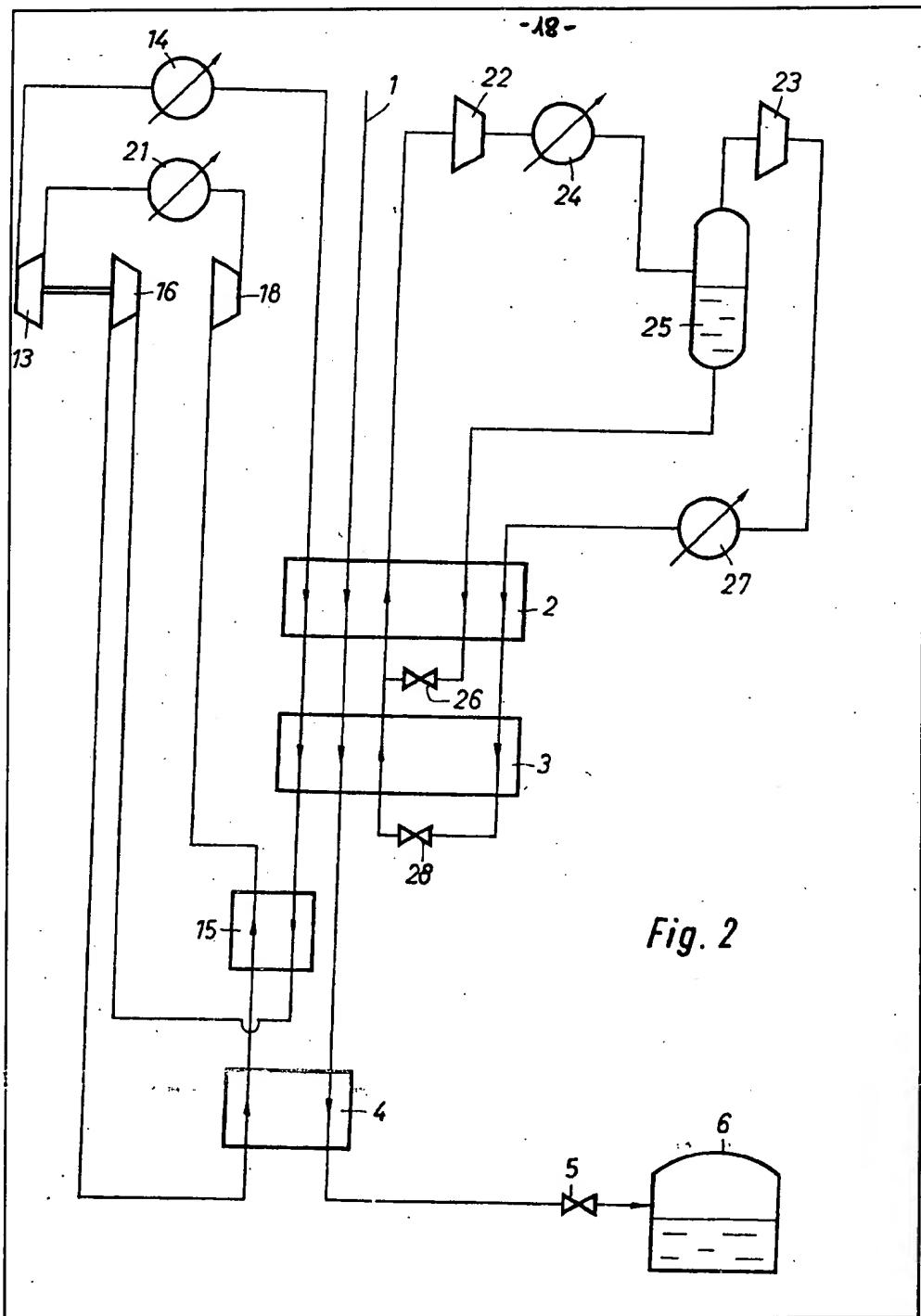
10. Process in accordance with Claim 9, characterized in that the gaseous fraction obtained during partial condensation is partially condensed in heat exchange with the expanded liquid fraction and that the liquid fraction obtained in this process is undercooled and expanded, while the gaseous fraction obtained in this process is conveyed to the second compression step directly.

11. Process in accordance with Claims 1 to 10, characterized in that the multicomponent mixture consists of hydrocarbons with one, two, three, four, and possibly five or more carbon atoms.

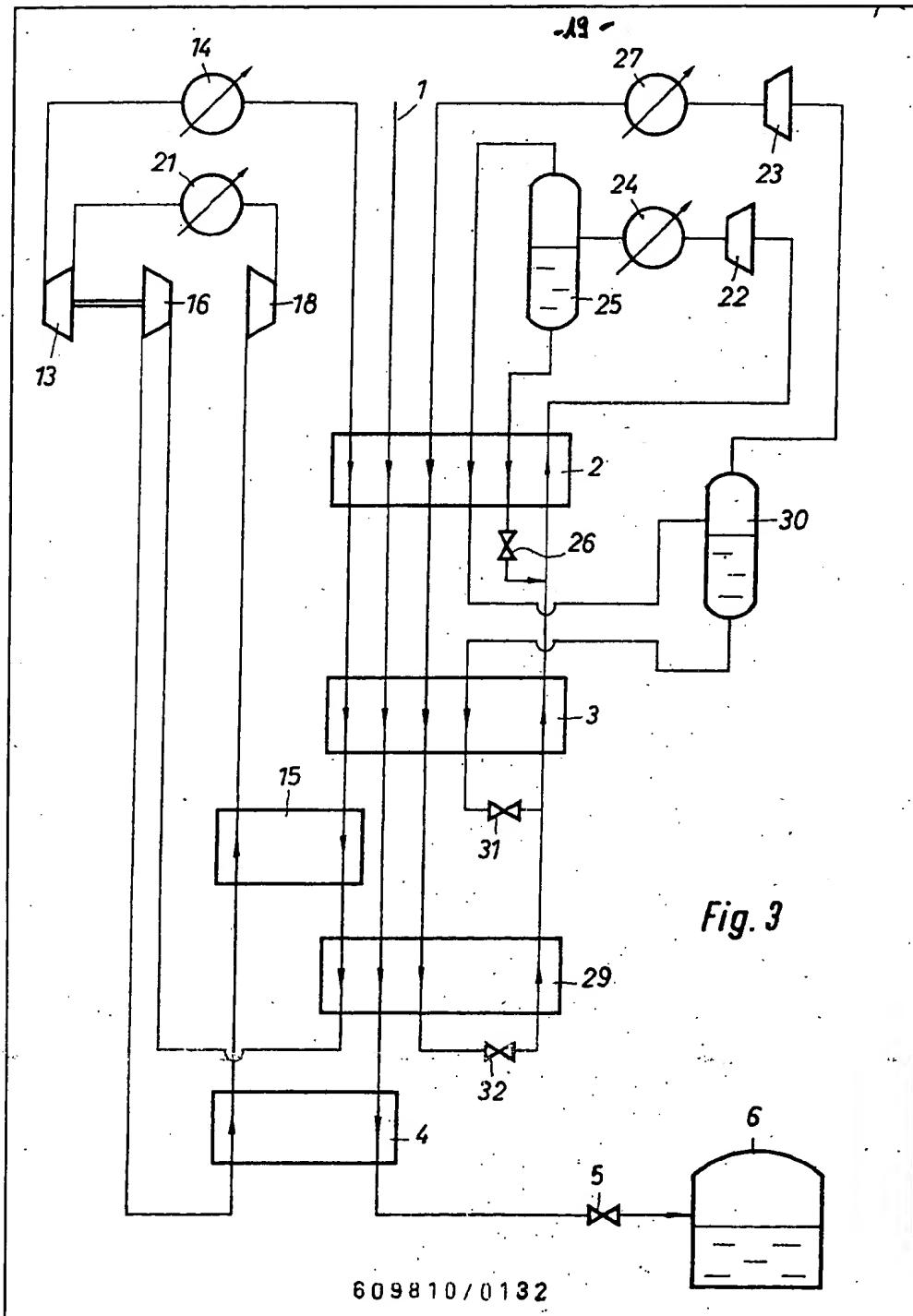
THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



THIS PAGE BLANK (USPTO)